

## **Untersuchungen zur Schwermetallfreisetzung bei der thermischen Abfallbehandlung auf einem Vorschubrost mit Hilfe von Radiotracern**

Thorsten Jentsch<sup>\*</sup>, Michael Beckmann<sup>\*\*</sup>, Milan Davidovic<sup>\*\*\*</sup>, Serge Biollaz<sup>\*\*\*\*</sup>

### **Zusammenfassung**

Der vorliegende Beitrag berichtet über den Einsatz von kurzlebigen radioaktiven Isotopen ausgewählter Schwermetalle zum Zweck der meßtechnischen Erfassung von Ort, Zeit und Menge ihrer Freisetzung bei der Verbrennung von Hausmüll in einer kleintechnischen Vorschubrostfeuerungsanlage. Dabei kamen  $^{69m}\text{Zn}$  (13,8 Stunden Halbwertszeit) und  $^{64}\text{Cu}$  (12,7 Stunden Halbwertszeit) als Vertreter relativ gut bzw. kaum flüchtiger Schwermetalle zum Einsatz. Alle Meßwerte wurden berührungslos und probenahmefrei erfaßt, da es sich bei allen genannten Isotopen um Gamma-Strahler handelt. Die Bestimmung des Freisetzungsortes erfolgte durch entlang des Vorschubrostes angeordneter NaI(Tl)-Szintillations-Strahlungsdetektoren; die Erfassung der Freisetzungsrates mit Hilfe eines Detektors, der innerhalb eines Absorbers zur Wäsche eines Rauchgasteilstroms positioniert war.

### **Ausgangssituation und Zielsetzung**

Nach wie vor sind die Möglichkeiten zur Optimierung der Prozessführung bei der sogenannten klassischen Verbrennung von Restmüll in Rostsystemen noch nicht ausgeschöpft [1]. Zielstellungen der Optimierung sind u.a. die weitere Senkung der Abgasmassen und der Schadstofffrachten, die Steigerung des Gesamtwirkungsgrades sowie die Verbesserung der Qualität der Asche. In dem vorliegenden Beitrag steht insbesondere die Verbesserung der Qualität der Asche im Vordergrund. Ziel ist es, durch Primärmaßnahmen, d.h., durch die Prozessführung selbst, eine Asche zu erzeugen, die weiter stofflich in der Bauindustrie genutzt werden kann. Voraussetzung dafür ist die Einhaltung und Unterschreitung von Eluat- und Feststoffkonzentrationen anorganischer Salze und Schwermetalle in den Aschen. Die Prozessbedingungen (insbesondere Temperatur, Gasatmosphäre, Verweilzeit) sind nun so zu gestalten, dass diese Schadstoffe freigesetzt werden und damit nicht mehr in der Asche vorhanden sind oder aber in einer solchen Form fest mineralisch eingebunden werden, dass sie nicht mehr verfügbar sind. Über das Verhalten der Schwermetalle und Salze liegen bereits erste Ergebnisse aus Versuchen im Labormaßstab vor [z.B. 2, 3, 4]. Diese Ergebnisse stammen aus Versuchen mit kleineren Chargen (mehrere g bis kg) und im Batch-Betrieb. Im Hinblick auf die Umsetzung in die Praxis und zur Optimierung müssen nun in einem nächsten Schritt Ort und Menge der Schwermetallfreisetzung unter realitätsnahen Bedingungen, d.h. in einer kontinuierlich betriebenen Pilotanlage, bestimmt werden.

Eine Bestimmung des Schwermetallgehaltes erfolgt dabei üblicherweise durch Probenahme im gesamten Abgasstrom und entsprechender Analytik. Eine Detektion unmittelbar am Ort der Freisetzung mit konventioneller Probenahme und Analytik ist aufgrund der im Feuerraum herrschenden Umgebungsbedingungen außerordentlich schwierig und zur Zeit hinsichtlich der Analytik auch nicht on-line durchführbar. Darüber hinaus wäre für eine Untersuchung über der gesamten Brennbettfläche eine sehr aufwendige Netzmessung erforderlich.

<sup>\*</sup>Dr.-Ing. T. Jentsch, Fraunhofer-EADQ, Krügerstraße 22, D-326 Dresden

<sup>\*\*</sup>Dr.-Ing. M. Beckmann, Bauhaus-Universität Weimar, Coudraystraße 13, D-99423 Weimar

<sup>\*\*\*</sup>Dipl.-Ing. M. Davidovic, Clausthaler Umwelttechnik Institut GmbH, Leibnizstraße 21 + 23, D-38678 Clausthal-Zellerfeld

<sup>\*\*\*\*</sup>Dr. S. Biollaz, Paul-Scherrer-Institut, CH-5232 Villigen

Mit der Radiotracermethode ergibt sich nun die Möglichkeit, das Verhalten einer ausgewählten Schwermetallspecies während des gesamten Verbrennungsprozesses in einer technischen Abfallbehandlungsanlage zeit-, orts- und konzentrationsaufgelöst on-line zu verfolgen. Am Beispiel des Verbrennungsprozesses auf einem Rostsystem im Pilotmaßstab wird gezeigt, wie mit Hilfe dieser Methode

- der Ort der Schwermetallfreisetzung,
- der zeitliche Verlauf der Schwermetallfreisetzung sowie
- die Menge der freigesetzten Schwermetalle bestimmt werden können.

### **Lösungsweg und Tracerauswahl**

Der Lösung dieser Aufgabenstellung liegt die Idee zugrunde, dem in eine Verbrennungsanlage eintretenden Abfallmassenstrom radioaktive Isotope ausgewählter Schwermetalle zuzugeben. Bei den Isotopen muß es sich hierbei um kurzlebige Gamma-Strahler handeln. Seitlich entlang des Feuerungsraums angeordnete Strahlungsdetektoren registrieren an verschiedenen Positionen den zeitlichen Verlauf der Tracerkonzentration im Abfallmassenstrom. Sie erlauben dadurch die Bestimmung des Aufenthaltsortes der markierten Schwermetallspecies während der gesamten Verweilzeit im Feststoffbett. Die beim Verbrennungsprozeß freigesetzten und mit dem Abgas aus dem Feuerungsraum ausgetragenen Schwermetalle werden zu einem bestimmten Anteil in einem Absorber aufgefangen. Ein in diesem Absorber angeordneter Strahlungsdetektor registriert den zeitlichen Konzentrationsverlauf des freigesetzten Schwermetalltracers. Da gleichzeitig mit der DIRAC-impulsförmigen Tracerzugabe die Meßwerterfassung aller Detektoren gestartet wird, können Konzentrationsänderungen im zeitlichen Verlauf des Meßsignals am Absorberdetektor einem Bereich im Feuerungsraum zugeordnet und damit die Schwermetallfreisetzung im Feststoffbett lokalisiert werden. Eine Kalibrierung des Absorberdetektorsignals ermöglicht die Quantifizierung der freigesetzten Schwermetallmenge.

Die Untersuchungen wurden an einer Vorschubrostanlage im Pilotmaßstab am Clausthaler Umwelttechnik Institut GmbH (CUTEC) in Clausthal-Zellerfeld durchgeführt. Die Anlage besteht aus den Komponenten

- Rost
- Brennkammer
- Wärmetauscher und
- Abgasreinigung

und ist in Abb. 1 einschließlich der Meß- und Versuchstechnik in einem verfahrenstechnischen Fließbild dargestellt. Die Anlage hat eine thermische Leistung von 0,4 MW und läßt damit eine Übertragung der gewonnenen Ergebnisse auf den industriellen Maßstab zu.

Abbildung 1: Verfahrenstechnisches Fließbild der Vorschubrostanlage mit Meß- und Versuchstechnik; Detektor, C Konzentrationsmessung, F Durchflußmessung, N Drehzahlregelung, P Druckmessung, T Temperaturmessung

Die Detektion und Quantifizierung der freigesetzten Schwermetallmenge erfolgte über eine Gaswäsche in einem speziellen Absorber mit flüssigem Absorptionsmittel, in dem sich die freigesetzten Schwermetalle innerhalb kürzester Zeit vollständig und gleichmäßig verteilen.

Zur Begrenzung des Aufwandes wurde ein Teilgasstrom in der Größe von ca. 1 Vol.% des Gesamtabgasstromes abgezogen und über einen speziellen, aus Glas gefertigten Wäscher im Bypass geleitet, der in Abb. 2 in einer Prinzipdarstellung zu sehen ist.

Abbildung 2: Prinzipdarstellung des Absorbers zur Wäsche des Teilabgasstroms und Quantifizierung der freigesetzten Schwermetalltracermenge

Als Waschflüssigkeit diente 0,1 m (?) Salpetersäure, wodurch eine nahezu vollständige Absorption der Schwermetalle aus dem Abgasteilstrom erreicht wurde. Zur Intensivierung des Stoffübergangs, insbesondere aber auch zur kurzfristigen und gleichmäßigen Verteilung der ausgewaschenen Schwermetalle, wurde der Absorberinhalt kontinuierlich umgewälzt. Ein im Zentrum des Absorbersumpffäßes angeordneter  $1,5''$ -NaI(Tl)-Szintillationsstrahlungsdetektor registrierte den zeitlichen Verlauf der relativen Tracerkonzentration in der Waschflüssigkeit, der dem zeitlichen Verlauf der Schwermetallfreisetzung im Ofen entspricht.

Aus der Palette der interessierenden Schwermetalle wurden für die Untersuchungen an der Pilotanlage die Elemente Kupfer und Zink ausgewählt. Mit der Wahl von Kupfer kam ein Vertreter einer kaum flüchtigen, mit Zink ein Vertreter einer unter bestimmten Bedingungen gut freizusetzenden Spezies zum Einsatz.

In der Literatur wird über den Einsatz von radioaktiven Isotopen der Elemente Kupfer und Zink meistens im Zusammenhang mit der Untersuchung von Erzaufbereitungsprozessen berichtet [5 – 8]. Hierbei wurden Proben der Ausgangsmaterialien des jeweils zu untersuchenden Prozesses in einem Forschungsreaktor aktiviert. Als Leitisotope dienten das bei der Aktivierung mit thermischen Neutronen entstehende Isotop  $^{64}\text{Cu}$  mit einer Halbwertszeit von 12,7 Stunden bzw. das Isotop  $^{65}\text{Zn}$  mit einer Halbwertszeit von 244 Tagen. In Abhängigkeit von der Reinheit der Ausgangsmaterialien entstanden dabei auch andere radioaktive Isotope, wie z. B.  $^{56}\text{Mn}$  im Falle der Aktivierung von Kupfermineralien.

Bei den in [5 – 8] beschriebenen Anwendungen handelte es sich bei den zu markierenden Erzen um vergleichsweise homogene Einsatzstoffe. Da es sich im Gegensatz dazu bei Abfall um ein äußerst heterogenes Stoffsystem handelt, ist die in [5 – 8] beschriebene Vorgehensweise - eine Aktivierung des Ausgangsmaterials - für die Lösung der hier vorliegenden Aufgabenstellung nicht geeignet. In diesem Falle würde ein Gemisch aus - mitunter auch langlebigen Isotopen - entsprechend der im Ausgangsmaterial vorliegenden Elementzusammensetzung entstehen und das Meßsignal könnte nicht eindeutig dem zu untersuchenden Schwermetall zugeordnet werden. Es muß deshalb ein hochreines Ausgangsmaterial des jeweiligen Schwermetalls zur Aktivierung verwendet werden.

Von den für die Untersuchungen ausgewählten Elementen Kupfer und Zink existieren radioaktive Isotope, deren kernphysikalische Parameter die oben angeführten Anforderungen an die Tracereigenschaften erfüllen:  $^{64}\text{Cu}$  und  $^{69\text{m}}\text{Zn}$ . Das Isotop  $^{64}\text{Cu}$  entsteht durch Neutroneneinfang aus dem Isotop  $^{63}\text{Cu}$ , besitzt eine Halbwertszeit von 12,7 Stunden und ist aufgrund der Gamma-Strahlung aus der Positronenannihilation auch durch Apparate- und Behälterwände hindurch berührungslos und probenahmefrei detektierbar. Es läßt sich durch Aktivierung hochreinen Kupfers im Forschungsreaktor erzeugen. Das außerdem bei der Aktivierung dieses Metalls in seiner natürlicher Zusammensetzung aus dem Isotop  $^{65}\text{Cu}$  entstehende Isotop  $^{66}\text{Cu}$  hat nur eine Halbwertszeit von 5 Minuten und ist zum Zeitpunkt der Tracerzugabe (nach mehreren Stunden) nicht mehr nachweisbar.

Das Isotop  $^{69m}\text{Zn}$  läßt sich ebenfalls vorteilhaft über eine Neutroneneinfangreaktion aus  $^{68}\text{Zn}$  im Forschungsreaktor erzeugen. Mit einer Halbwertszeit von 13,8 Stunden und der Emission von Gamma-Strahlung beim isomeren Übergang in den Grundzustand mit einer Energie von 439 keV weist es vergleichbare Tracereigenschaften wie  $^{64}\text{Cu}$  auf. Allerdings würde bei der Aktivierung selbst einer hochreinen Probe natürlichen Zinks auch das langlebige Isotop  $^{65}\text{Zn}$  (244 Tage Halbwertszeit) aus dem im natürlichen Isotopengemisch enthaltenen Isotop  $^{64}\text{Zn}$  entstehen. Demzufolge ist zur Erzeugung des Isotops  $^{69m}\text{Zn}$  eine reine Menge des Isotops  $^{68}\text{Zn}$  erforderlich.

### Aktivitätsabschätzung und -erzeugung

Die für die Messungen notwendige Aktivität wird in erster Linie durch die Konzentrationsmessung der Schwermetallspezies im Abgasabsorber bestimmt. Im Hinblick auf den Nachweis auch sehr geringer Konzentrationsänderungen im Abgas wurde die effektive Aktivität des Tracers mit 1850 MBq (50 mCi) festgelegt. Monte-Carlo-Rechnungen [9] für die Abschätzung des Meßeffektes am Absorberdetektor und Berechnungen mit einer in [10] vorgestellten Methode für den Meßeffekt der entlang des Rostes positionierten Detektoren bestätigten die Wahl diese Wertes.

Die Erzeugung der radioaktiven Isotope  $^{64}\text{Cu}$  und  $^{69m}\text{Zn}$  erfolgt durch Reaktionen thermischer Neutronen mit den Atomkernen der stabilen Ausgangsisotope  $^{63}\text{Cu}$  bzw.  $^{68}\text{Zn}$ . Die für die Lösung der vorliegenden Aufgabenstellung erforderliche spezifische Aktivität des Tracers kann nur in einem Forschungsreaktor mit hoher Neutronenflußdichte erreicht werden. Die Bestrahlungen wurden im Forschungsreaktor BER II am Hahn-Meitner-Institut in Berlin durchgeführt, der über eine Neutronenflußdichte bis zu  $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  verfügt. Tabelle 1 faßt die Bedingungen für die Neutronenaktivierung der Zink- und Kupferproben zusammen.

Tabelle 1: Bedingungen für die Neutronenaktivierung der Zink- und Kupferproben

Ausgangs-isotop	Ziel-isotop	Proben-masse in mg	Proben-verwendung	Neutronen-flußdichte in $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	Bestrah-lungsdauer in h	Aktivität am Bestrahlungsende in MBq [11]
$^{63}\text{Cu}$	$^{64}\text{Cu}$	40	Markierung	$2 \cdot 10^{14}$	1,5	19 000
$^{63}\text{Cu}$	$^{64}\text{Cu}$	0,4	Kalibrierung	$2 \cdot 10^{14}$	1,5	190
$^{68}\text{Zn}$	$^{69m}\text{Zn}$	75	Markierung	$2 \cdot 10^{14}$	16	7 250
$^{68}\text{Zn}$	$^{69m}\text{Zn}$	0,75	Kalibrierung	$2 \cdot 10^{14}$	16	72,5

Die in der letzten Spalte der Tab. 1 aufgeführten Werte wurden mit Hilfe der in [11] enthaltenen Angaben zur Sättigungsaktivität berechnet. Die z. T. deutlich oberhalb der mit 1850 MBq festgelegten Einsatzaktivität liegenden Werte der Aktivität am Bestrahlungsende sind erforderlich, um das Abklingen zwischen Bestrahlungsende und Einsatzzeitpunkt zu kompensieren. Trotz ähnlicher Halbwertszeiten muß die Aktivität des Kupferisotops zudem noch etwa dreimal höher sein als die des Zinkisotops, da die Emissionswahrscheinlichkeit für die pro Kernumwandlung des Kupferisotops ausgehende Nutzstrahlung aufgrund der Positronenannihilation nur 37 % beträgt.

Zur Erzeugung von  $^{64}\text{Cu}$  wurde Kupfergranulat mit einer Reinheit von 99,8 % und einer Korngröße zwischen 0,2 und 0,6 mm verwendet, zur Erzeugung von  $^{69\text{m}}\text{Zn}$  metallische  $^{68}\text{Zn}$ -Plättchen mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von ca. einem Millimeter und einem Anreicherungsgrad von 98,3 %. Der Gehalt an Verunreinigungen führte zu keiner relevanten oder gar aus strahlenschutztechnischer Sicht bedenklichen Generierung unerwünschter Isotope, wie Probebestrahlungen gezeigt haben.

## Durchführung der Messungen

Zur Bestimmung des Ortes der Schwermetallfreisetzung wurden an den Außenwänden des Vorschubrostes elf schlitzförmig kollimierte, abgeschirmte und wassergekühlte  $^{114}\text{NaI(Tl)}$ -Szintillationsstrahlungsdetektoren positioniert. Dabei wurden zehn Detektoren jeweils paarweise an gegenüberliegenden Orten in Höhe des Feststoffbettes seitlich des Vorschubrostes angeordnet. Als Detektorpositionen wurden vorzugsweise die Stellen zwischen zwei Primärlufteintragszonen bzw. deren Zentren gewählt (s. Abb. 1). Der erste Detektor wurde unmittelbar hinter der Tracerzugabestelle positioniert und diente insbesondere zur Kontrolle der Qualität der DIRAC-impulsförmigen Tracerzugabe. Die Abschirmung und Kollimierung der Detektoren ermöglichte die gerichtete Erfassung der Strahlung aus dem jeweils interessierenden Apparateabschnitt und erfolgte durch universell einsetzbare, modular aufgebaute zylindrische Blöcke, die aus jeweils zehn 1 cm dicken, aus einer Wolframlegierung gefertigten Metallscheiben zusammengesetzt waren. Die Ausrichtung der 4 cm hohen und 1 cm breiten Kollimierungsschlitzscheiben, von denen je Block zwei Stück eingesetzt wurden, erfolgte senkrecht, so daß nur ein möglichst schmaler Bereich des Vorschubrostes von jedem Detektor erfaßt werden konnte. Ein weiterer, allerdings ungeschirmter  $^{114}\text{NaI(Tl)}$ -Szintillationsstrahlungsdetektor befand sich in der Einstülpung im Boden des Absorbers zur Wäsche des Abgasteilstroms, der mit Hilfe einer Lanze durch eine Wandanbohrung der Nachbrennkammer kontinuierlich entnommen wurde (s. Abb. 2).

Für die Untersuchungen wurde ein Modellbrennstoff, bestehend aus 60 Ma.-% Holz, 30 Ma.-% Lava und 10 Ma.-% BRAM (**B**rennstoff **a**us **M**üll) verwendet. Die Pilotanlage wurde im stationären Zustand mit einem Brennstoffmassenstrom von 60 kg/h betrieben.

Die Schwermetallgehalte im Restmüll weisen je nach Art und Zusammensetzung eine große Schwankungsbreite auf. Für Kupfer beträgt diese ca. 60 bis 2100 mg/kg und für Zink 50 bis 6500 mg/kg [z.B. 12, 13]. Für die hier beschriebenen Untersuchungen wurden die aktivierten Metallproben in BRAM-Pellets gepresst, so dass sich mittlere Gehalte für Kupfer von 800 mg/kg und für Zink von 1500 mg/kg ergaben.

Die Zugabe der markierten Brennstoffmenge auf den Vorschubrost erfolgte über einen speziellen Zugabestutzen unmittelbar auf das Feststoffbett am Rostanfang. Bei dem kontinuierlichen Brennstoffmassenstrom von 60 kg/h, einer mittleren Brennstoffverweilzeit auf dem Vorschubrost von ca. 1 h kann bei der kurzfristigen Zugabe von 50 g markiertem Material in Form der BRAM-Pellets mit guter Näherung von einem DIRAC-förmigen Eingangsimpuls gesprochen werden.

## Auswertung und Ergebnisse

Die von allen Detektoren aufgenommenen Signale wurden über spezielle Meßwertleitungen einem PC-gestützten Erfassungssystem [14] zugeführt. Dieses System erlaubt den parallelen

Anschluß von bis zu 16 Strahlungsdetektoren; das minimal einstellbare, für alle Detektoren einheitlich geltende Meßzeitintervall beträgt 100 Millisekunden. Das Auslesen der Zählerstände der angeschlossenen Detektoren erfolgt zwischen zwei Meßzeitintervallen innerhalb einer Zeitdauer von weniger als einer Millisekunde. Die Speicherkapazität von über 65000 Meßwerten je Zählkanal erlaubt eine ausreichende Meßwerterfassungsdauer pro Versuch. Die Breite eines jeden Zählkanals von 32 bit verhindert praktisch ein Überlaufen der Zähler. Die von jedem Detektor erfaßten zeitlichen Verläufe der Zählraten, die unter stationären Bedingungen der Tracerkonzentration proportional sind, werden in Echtzeit auf dem Monitor dargestellt, wodurch eine komfortable Verfolgung des Tracertransportes ermöglicht wird.

Für die Messungen an der Vorschubrostanlage wurden Meßzeitintervalle von fünf Sekunden Dauer realisiert. Im Ergebnis eines jeden Versuches lagen für die eingesetzten Detektoren die zugehörigen Zählraten-Zeit-Verläufe vor. Die weitere Verarbeitung der Meßdaten erfolgte nach Abzug des durch die Umgebungsstrahlung hervorgerufenen Nulleffekts sowie einer dem verwendeten Nuklid entsprechend durchgeführten Halbwertszeitkorrektur.

Aus dem *zeitlichen Verlauf* des vom Detektor im Absorber zur Wäsche des Abgasteilstroms erfaßten Meßsignals wird ersichtlich, zu welchem Zeitpunkt und über welchen Zeitraum die Freisetzung des als Tracer eingesetzten Schwermetalls stattfindet. Da die Meßwerterfassung für alle Detektoren gleichzeitig gestartet wurde, kann aus den entlang des Vorschubrostes aufgezeichneten Zählraten-Zeit-Verläufen der Ort der Freisetzung im Ofen mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden.

Die *Menge* der pro Zeiteinheit freigesetzten Schwermetallmenge läßt sich nach entsprechender Kalibrierung der Meßanordnung ebenfalls aus den vom Detektor im Absorber erfaßten Meßwerten bestimmen. Diesem Zweck dienten die in Tabelle 1 zur Kalibrierung ausgewiesenen Zink- bzw. Kupferampullen mit einem Hundertstel der für die Markierung eingewogenen Mengen, die gleichzeitig und folglich unter identischen Bedingungen wie die zur Markierung verwendeten Ampullen bestrahlt wurden. Damit konnten mögliche Fehler durch abweichende Bestrahlungsbedingungen vermieden werden. Nach Auflösung des Inhaltes der für die Kalibrierung vorgesehenen bestrahlten Ampulle in einer vorgegebenen Menge konzentrierter Salpetersäure, wurden definierte Volumina, die einer bekannten Kupfer- bzw. Zinkmenge entsprachen, in Abständen von wenigen Minuten der unbelasteten Flüssigkeit im Absorber zugegeben und die zugehörigen Meßsignale erfaßt. Dabei wurden im Absorber die auch während der Versuche an der Rostfeuerungsanlage herrschenden Bedingungen realisiert.

### Ergebnisse der Messungen zur Kupferfreisetzung

Abb. 3 zeigt die Ergebnisse eines der beiden an der Vorschubrostfeuerungsanlage mit aktiviertem Kupfergranulat durchgeführten Versuche, das dem Prozeß auf die weiter vorn beschriebene Weise in einem BRAM-Pellet zugegeben worden war. Bei beiden Versuchen, die unter überstöchiometrischen (insgesamt oxidierenden) Bedingungen durchgeführt wurden, konnte eine Kupferfreisetzung von 3 bzw. 5 % nachgewiesen werden. Wie dem oberen Diagramm in Abb. 3 zu entnehmen ist, erfolgte die Freisetzung kontinuierlich während der gesamten Aufenthaltszeit des Tracers auf dem Rost. Aus den Kurvenverläufen der an den verschiedenen Detektorpositionen entlang des Rostes aufgenommenen Verweilzeitverteilungen ist zu keinem Zeitpunkt eine signifikante Veränderung zu erkennen, die auf eine verstärkte Freisetzung in bestimmten Zonen der Anlage schließen läßt. Auffallend

ist jedoch der asymmetrische Verlauf der Verweilzeitverteilungen, der zu deutlichen Unterschieden zwischen Median und Modalwert, also zwischen mittlerer und wahrscheinlichster Verweilzeit führt. Ursache für dieses für ein Vorschubrost eher untypische Verweilzeitverhalten ist mit hoher Wahrscheinlichkeit die kugelförmige Gestalt des eingesetzten Kupfergranulates, von dem sich ein Teil vermutlich so auf den bewegten Rostplatten anordnet, daß diese Partikel wiederholt unter die feststehenden Rostplatten geraten, nicht aber durch diese zur Vorwärtsbewegung gezwungen werden und deshalb nur mit starker Verzögerung die Rostfeuerungsanlage passieren. Trotz dieser Erscheinungen kann bei Betrachtung der wahrscheinlichsten Verweilzeit (Modalwert der Verteilung) ein guter linearer Zusammenhang zwischen Transportweg und Verweilzeit festgestellt werden, wie die in Abb. 3 eingezeichnete gestrichelte Linie verdeutlicht.

### Ergebnisse der Messungen zur Zinkfreisetzung

Mit markiertem Zink wurden Versuche unter drei verschiedenen Betriebsbedingungen durchgeführt, wobei der Sauerstoffpartialdruck (über-/unterstöchiometrisch) und die Verbrennungstemperatur variiert wurden. Die Verbrennungstemperatur wurde durch Variation des Feuchtegehaltes im Aufgabegut beeinflusst während der Sauerstoffpartialdruck durch Veränderung des Volumenstroms an zugeführter primärer Verbrennungsluft geregelt wurde. Wie Messungen des Sauerstoffgehaltes im Gutbett gezeigt haben, herrschen im vorderen Rostbereich sowohl bei insgesamt überstöchiometrischer als auch unterstöchiometrischer Betriebsweise reduzierende Bedingungen. Reduzierende Bedingungen und hohe Temperaturen sind Voraussetzung für eine nennenswerte Freisetzung von Zink. Die Messungen mit aktiviertem Zink haben diese Aussagen bestätigt: sowohl unter unterstöchiometrischen als auch unter überstöchiometrischen Bedingungen konnte eine Freisetzung von Zink beobachtet werden, wobei diese in jedem Fall innerhalb eines Zeitraums von wenigen Minuten in einem eng begrenzten Abschnitt auf dem Rost erfolgte, und zwar in dem Abschnitt, in dem lokal reduzierende Bedingungen vorlagen.

Abb. 4 zeigt die Ergebnisse eines Versuchs, der mit feuchtem Aufgabegut unter insgesamt reduzierenden Bedingungen durchgeführt wurde. Im oberen Diagramm der Abb. 4 ist deutlich die rasche Freisetzung zu erkennen, die durch einen steilen Anstieg der Zinkkonzentration in der Absorberflüssigkeit innerhalb eines Zeitraums von ca. 3 Minuten gekennzeichnet ist. In diesem Zeitraum werden mehr als 80 % der zugegebenen Tracermenge freigesetzt. Die Freisetzung beginnt ca. 18 Minuten nach Zugabe des markierten BRAM-Pellets in den Prozeß. Zu diesem Zeitpunkt hat der Hauptteil des aktivierten Zinks das Detektorpaar III (s. Abb. 1) passiert und befindet sich bereits im Rostbereich über der zweiten Primärlufteintragszone, unmittelbar vor dem Detektorpaar IV.

Die Freisetzung kann in diesem Beispiel auch sehr gut anhand der entlang des Vorschubrostes gemessenen Verweilzeitverteilungen verfolgt werden: wird an der Position des Detektorpaares III noch eine nahezu unbeeinflusste Verweilzeitverteilung aufgezeichnet, so wird an der Position des Detektorpaares IV das erwartete Konzentrationsmaximum nicht mehr erreicht. Am Ende des Rostes (Detektorpaar VI) wird von den Detektoren gar kein Signal mehr registriert.

### **Schlußfolgerungen**

Mit den im vorliegenden Beitrag beschriebenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß die Radiotracermethode sehr gut geeignet ist, die Schwermetallfreisetzung im Prozeß der thermischen Abfallbehandlung zu quantifizieren und gleichzeitig zu lokalisieren. Es gelingt mit dieser Methode, den tatsächlichen Weg ausgewählter Schwermetalle zu verfolgen, was mit anderen Meßverfahren nicht oder nur mit erheblich höherem (Probenahme- und Analysen-)Aufwand erreicht werden kann. Die gewonnenen Erkenntnisse leisten einen wesentlichen Beitrag zum besseren Verständnis der Auswirkungen einer gezielten Beeinflussung von Prozeßbedingungen bei der Verbrennung und Vergasung von Abfall hinsichtlich einer kontrollierten Schwermetallfreisetzung. Darüber hinaus bietet die Radiotracermethode Lösungsmöglichkeiten für andere Fragestellungen, bei denen die Bestimmung von Schwermetallpfaden eine Rolle spielt.

### **Danksagung**

Für die erfolgreiche Durchführung der Messungen war die Mitarbeit einer Reihe von Personen notwendig. Die Autoren bedanken sich deshalb bei den Mitarbeitern vom Hahn-Meitner-Institut Berlin für das Engagement bei der Bereitstellung der Tracer, insbesondere bei Frau Dr. Alber, Herrn Dr. Buchert und Herrn Gatschke. Für die Unterstützung bei der Durchführung der Tracerexperimente bedanken sich die Autoren bei Herrn Dr. Bätz und Herrn Dr. Zeuner von der TU Dresden sowie Herrn Schuler vom PSI. Den Herren Marti und Dr. Ludwig vom PSI wird für ihre Mitwirkung bei der Auslegung und beim Bau des Tracerabsorbers gedankt.

Das Projekt wurde finanziell durch den Schweizerischen Nationalfonds unterstützt, bei dem sich die Autoren auf diesem Wege bedanken möchten.

### **Literatur**

- [1] Scholz, R.; Beckmann, M.; Schulenburg, F.: Abfallbehandlung in thermischen Verfahren. Teubner-Reihe Umwelt. B.G. Teubner GmbH, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, 2001. ISBN 3-519-00402-X.
- [2] Laboruntersuchungen SM PSI ---- SERGE
- [3] Vehlow, J.: Reststoffbehandlung- Schadstoffsenske Thermische Abfallbehandlung. FDBR- Symposium „Die Thermische Abfallverwertung der Zukunft“, Rostock, 23. Februar 1996.
- [4] Hunsinger, H.; Merz, A.: Beeinflussung der Schlackequalität bei der Rostverbrennung von Hausmüll. GVC- Symposium Abfallwirtschaft Herausforderung und Chance. Würzburg, 17-19. Oktober 1994.
- [5] Petryka, L.; Przewlocki, K.: Optimization of Copper Ore Concentration Processing by Means of Radioactive Tracers, Isotopenpraxis 25(1989)4, S. 139/143.
- [6] Przewlocki, K.; Petryka, L.; Stegowski, Z.: Radiotracer Investigation of the Copper Ore Concentration Process, Isotopenpraxis 26(1990)9, S. 439/444.

- [7] Michalik, J.St.; Palige J.; Bazaniak, Z.:  
Radiotracer Investigations of the Shaft Processes in Polish Zinc and Lead Metallurgy,  
Part. I. Investigation of Charge Materials Movement, *Isotopenpraxis* 26(1990)5, S.  
210/215.
- [8] Michalik, J.St.; Palige J.; Bazaniak, Z.:  
Radiotracer Investigations of the Shaft Processes in Polish Zinc and Lead Metallurgy,  
Part. II. Investigation of the Chemical Behaviour of Zinc, *Isotopenpraxis* 26(1990)5, S.  
216-221.
- [9] Henniger, J.:  
AMOS – ein multivalent nutzbares Programmsystem zur Berechnung von  
Strahlungstransportproblemen, In: *Strahlenschutz: Physik und Meßtechnik*, Band 1,  
26. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz e.V., Karlsruhe, 24.-26. Mai  
1994, Verlag TÜV Rheinland.
- [10] Zeuner, A.:  
Beiträge zur Prozeßanalyse und Prozeßkontrolle mit offenen Radionukliden,  
Dissertation B, Technische Universität Dresden, 1990.
- [11] Erdtmann, G.:  
Neutron Activation Tables, *Kernchemie in Einzeldarstellungen*, Volume 6. Verlag  
Chemie, Weinheim, New York, 1976.
- [12] Reimann, D.O; Hämmerli, H.: *Verbrennungstechnik für Abfälle in Theorie und Praxis*.  
Schriftenreihe Umweltschutz, Bamberg, 1995.
- [13] Hämmerli, H.: *Grundlagen zur Berechnung von Müllfeuerungen*. In: *Müllverbrennung  
und Rauchgasreinigung*. Thommé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.), E. Freitag-Verlag,  
Berlin, 1983.
- [14] Bätz, H.:  
MEAS II – Beschreibung und technische Dokumentation, *Handbuch zum  
Meßwerterfassungssystem*, Dresden, 1994.